

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-235583

出 願 人

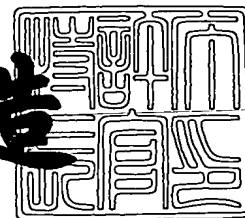
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3036825

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2000-084  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 29/14  
【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度ジトリメチロールプロパンの回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、(I) 該蒸留釜残中のホルマル化合物を酸分解する工程、(II) ジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去する工程および (III) 溶媒を用いて晶析を行う工程を有することを特徴とする高純度ジトリメチロールプロパンの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリメチロールプロパン（以下、TMP と称す）製造する際に副生するジトリメチロールプロパン（以下 di-TMP と略す）を回収する方法に関するものである。di-TMP はポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

TMP は工業的に塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下、NBD と称す）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によって製造される（米国特許第 3, 097, 245 号等）。di-TMP は TMP を製造する際の副生物として生成し、これを回収することにより得られている。

すなわち、NBD とホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後または濃縮せずに溶媒を用いて抽出することで実質的に蟻酸ソーダを含まない TMP 抽出液（粗 TMP）が得られる。これを高真空下の蒸留で精製すると、蒸留釜残中には TMP が 1 ～ 10 %、di-TMP が 20 ～ 50 % 含まれている。

特開昭 47-30611 号には、この釜残から酢酸エチルを用いた晶析で di

-TMPを精製する方法が記載されている。また特開昭49-133311号には、ギ酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法が記載されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

粗TMPの蒸留釜残中にはTMPが2～10%、di-TMPが40～60%、ホルムアルデヒドとの直鎖状ホルマール（以下、bis-TMPと称す）が15～30%ほど含有されている。粗TMPの蒸留釜残からの再結晶操作でdi-TMPを得る際に、特開昭47-30611号のように、酢酸エチル等の有機溶媒を用いると高純度のdi-TMPを得ることができない。この原因はbis-TMPが有機溶媒を用いた晶析により分離されないためである。

また、特開昭49-133311号では、水を用いた晶析方法でbis-TMPを分離することができるとしているが、蒸留釜残が着色している場合、着色成分をほとんど取り除くことができない。

このためこれらの方法では高純度のdi-TMPを得るために繰り返しの再結晶工程を必要とし工業的に不利である。また近年di-TMPは更に高純度のものが要求されている。

本発明の目的は、TMP製造における粗TMPの蒸留釜残よりdi-TMPを分離回収する際に、着色成分を除去し、高純度のdi-TMPを得る方法を提供することである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、先ず蒸留釜残に酸を添加してbis-TMPを分解した後、高沸点成分を除去し、晶析を行うことにより、高純度のdi-TMPが得られることを見出し、本発明に到達した。

## 【0005】

即ち本発明は、塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを抽出および蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、(I) 該蒸留釜残中のホルマール化合物を酸分解

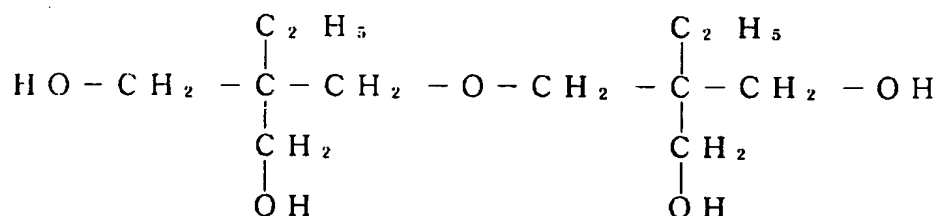
する工程、(II)ジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去する工程および (III)溶媒を用いて晶析を行う工程を有することを特徴とする高純度ジトリメチロールプロパンの回収方法である。

【0006】

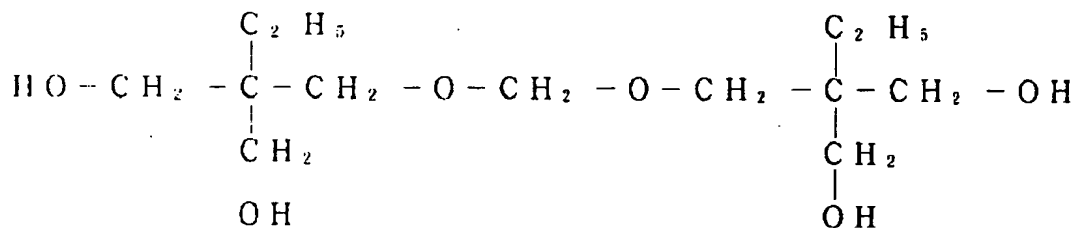
【発明の実施の形態】

本発明の製品であるジトリメチロールプロパン (di-TMP) は化1、ビストリメチロールプロパン (bis-TMP) は化2で表される。

【化1】



【化2】



【0007】

本発明でのNBDとホルムアルデヒドとの反応液からのTMPの分離には、反応生成液を濃縮後又は濃縮せずに溶媒を用いて抽出した後、溶媒を除去することにより実質的に蟻酸ソーダを含まないTMP抽出液(粗TMP)が得られる。

TMPを抽出する際の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル等の脂肪族エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等の脂肪族ケトン、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールおよびシクロヘキサノール等のアルコール類、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いることもできる。

NBDとホルムアルデヒドとの反応液から得られた粗TMPを高真空下の蒸留で精製することで、TMP製品と蒸留釜残とに分離され、この蒸留釜残からdi

-TMPを回収する。

【0008】

工程(I)ではTMP蒸留釜残に酸を添加することで、該留出液に残存するbis-TMPを選択的に分解する。

この酸分解反応に用いる酸として、硫酸、塩酸、ヒドロキシアミン硫酸塩、ヒドロキシアミン塩酸塩を用いることができる。通常、これらの酸は工業製品をそのまま使用でき、更に精製を行う必要はない。

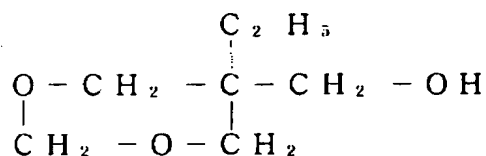
【0009】

酸分解反応では、TMP蒸留釜残に対して0.2～10%、好ましくは0.3～1%の酸を使用する。酸分解反応は、温度が20～180℃、好ましくは80～110℃で、1～20時間、好ましくは3～6時間、攪拌下で行なう。

なお、酸分解反応においてbis-TMPが分解してTMPおよびTMPの環状ホルマール（次式のcyclic TMP formal、以下CMFと称す）を生成するが、蒸留によりTMPおよびCMFを分離・回収した後、工程(II)へと移ることが好ましい。

【0010】

【化3】



【0011】

工程(II)では得られた酸分解反応混合物中からdi-TMPよりも高沸点の成分を除去する。その際、薄膜蒸留によりdi-TMPを留出させることが効率的である。薄膜蒸留をする時の温度は130～280℃、好ましくは160～250℃である。また、圧力は130Pa以下である。

【0012】

工程(III)では高沸点の成分を除去した留分に溶媒を加えて晶析することにより、高純度のdi-TMPを得る。di-TMPを晶析する際の溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル

等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールなどの有機溶媒が挙げられる。

溶媒の使用量は、酸分解反応混合物の 0.5 ～ 10 重量倍、好ましくは 1 ～ 4 重量倍である。

#### 【0013】

d i - T M P の晶析操作は、先ず酸反応混合物と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、60 ～ 80℃ に加温し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは 0 ～ 1℃ まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離し、乾燥することで、高純度の d i - T M P が得られる。

なお、d i - T M P の晶析時に発生する結晶洗浄液および乾燥時に回収される溶媒は晶析用の溶媒として循環使用できる。

#### 【0014】

本発明では T M P を留去した蒸留釜残を酸と反応させることにより b i s - T M P が選択的に分解され、次に薄膜蒸留を用いることで、着色成分が極めて効率良く除去される。また薄膜蒸留により釜残中に含まれる塩成分が完全に除去され、高純度の d i - T M P を容易に得ることができる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における着色度はハーゼン色数 (J I S K - 0 0 7 1 - 1) 及びガードナー色数 (J I S K - 0 0 7 1 - 2) により測定した。% および p p m は重量基準の数値である。

#### 【0016】

##### 製造例

特開平 1 1 - 4 9 7 0 8 号に記載された方法により、ノルマルブチルアルデヒ



ドとホルムアルデヒドよりTMPを合成した。反応終了後、低沸点である原料や副生物を回収、除去した後、粗TMPを蒸留釜残装置で蒸留した。得られた釜残の組成は以下の通りであった。

|             |          |
|-------------|----------|
| TMP         | 10.0%    |
| d i - TMP   | 39.6%    |
| b i s - TMP | 30.8%    |
| その他の有機副産物   | 19.6%    |
| 無機塩         | 3000 ppm |
| 色 (ガードナー色数) | 18       |

【0017】

#### 実施例 1

製造例の釜残99.5gに水99.9gとヒドロキシアミン硫酸塩1.0gを加え、90℃に加熱して溶解し、90℃に保ちながら6時間酸分解反応を行った。炭酸水素ナトリウムで中和した後、脱水し、120℃、13Pa以下で低沸成分を除去した。これを220℃、13Pa以下で薄膜蒸留を行い、塩と高沸成分を除去した。得られた留出成分に、留出成分の2重量倍の酢酸エチルを加え、透明な溶液になるまで加熱攪拌した。得られた溶液を攪拌しながら6時間かけて徐々に冷却し、晶析回収した。得られた結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した後、乾燥し、14.7gのd i - TMPを得た。ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、純度は98.5%である。また、該結晶の色はハーゼン色数で50以下であった。

【0018】

#### 比較例 1

製造例の釜残500gを酢酸エチル1000gに加熱しながら溶解した。この溶液を攪拌しながら20℃までゆっくりと冷却した。得られた結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した後、乾燥した。得られた結晶は褐色で、純度はd i - TMPが51%、b i s - TMPが40%であった。また、該結晶の色はハーゼン色数で120であった。

【0019】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によりTMPを精製する際に生じる蒸留釜残を酸分解した後でdi-TMPより高沸点の成分を除去し、その後、晶析することで、高純度のdi-TMPが得られる。

本発明により着色成分を含まない高純度のdi-TMPを容易に得ることができ、ポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられることから、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残から高純度のジトリメチロールプロパンを回収する。

【解決手段】蒸留釜残に酸を添加してホルマル化合物を分解した後、ジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去し、溶媒を用いて晶析を行う。

【選択図】 無

特 2 0 0 0 - 2 3 5 5 8 3

認 定 ・ 付 加 情 報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 0 - 2 3 5 5 8 3 |
| 受付番号    | 5 0 0 0 0 9 8 7 6 1 4    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第六担当上席 0 0 9 5           |
| 作成日     | 平成 1 2 年 8 月 4 日         |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成12年 8月 3日 |
|-------|-------------|

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社